

# 回転反射炉による故砲金の処理について

瀬 川 安 一 郎

## On the Treatment of the Bronze Scrap by the Revolving Reverberatory Furnace.

Yasuichiro SEGAWA.

We have studied to recover the contained metals such as copper, zinc and tin from the bronze scrap by the revolving reverberatory furnace. And then we have been able to achieve our object.

### § 1. 序 言

銅合金の故類より、その含有金属を単味回収を必要とする場合がある。これには、いろいろの方法が考えられる。単的な方法は、銅鋳乾式製錬の場合、転炉の造銅期の際、アノードスクラップと併用装入することである。これでは、銅は回収されるが、その他の金属の回収は不十分である。徳永<sup>(1)</sup>は、直接電解による電気ヤ金的方法で解決をみている。これも一方法である。著者は、回転反射炉により一例として故砲金について処理を試み効果的な成績を得た。

### § 2. 実 験

#### (1) 供 試 料

##### (a) 故砲金

実験に用いた故砲金はつぎの成分を有するものである。

Cu %	Zn%	Sn%
77.37	13.50	5.17

##### (b) 硫化鉄精鋳

原料中の銅をカワとして回収するためのイオウ源として用いた。T鋳山のもので、-100mesh フルイワケのものである。

Aug/t	Agg/t	Pb%	Cu%	Sn%	Fe%
0.6	14	T <sub>2</sub>	0.75	T <sub>2</sub>	36.77
Zn%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	T.S.%	SO <sub>4</sub> -S%	
2.27	T <sub>2</sub>	1.62	42.96	0.53	

#### (2) 実験装置

実験装置としては、さきに報告<sup>(2)</sup>した小型回転反射炉

によった。

#### (3) 実験経過

予め炉内を1150°C位に加熱してこれに原料、硫化鉄精鋳およびコークスを混加して装入する。コークスは炉内を十分に還元雰囲気に保持するため過剰に使用した。装入直後150°C程度温度が降下するが、その後徐々に温度を上げ、約2hr位で内容物が融解し、温度が復帰する。なお融解後3hrは同じ温度に保持する。融解には通計約5hr要する。炉の回転は内容物が融解、反応終了するまで、終始0.5R.P.M.の低速度で行った。一時4R.P.M.の中速度に切替えてみたが、融体の粘性増大し、煙道口に粘着閉塞する恐れがあるので行わなかった。実験No. 1, 2, 4, 5は原料と硫化鉄精鋳を同時に装入したものであり、実験No. 3は、最初原料中の亜鉛を排除し、ついで硫化鉄精鋳を装入しスズを排除しようとしたものである。

#### (4) 実験結果

つぎに実験結果を示す。生成物としての粗銅、カワカラミの量、品位を示し、これの有価金属分布率を順算、逆算で示した。比較考察は、さきの報告<sup>(2)</sup>に述べたように、逆算によるのが至当とみ、それによった。

##### 実験No. 1

装入物：

故砲金	30kg
コークス (対原料50%)	15kg
硫化鉄精鋳 (対原料3.33%)	10kg

実験結果：

生 成 物	量 kg	器 位		
		Cu%	Zn%	Sn%
粗 銅	17.45	87.65	4.00	8.00
カ ワ	10.80	57.49	1.73	0.12

カ	ラ	ミ	14.45	15.86	2.03	0.13
揮発 煙灰	煙 道		1.70	28.20	9.92	1.95
	サイクロン		4.40	1.80	6.56	tr
	クーラー		1.60	0.34	22.86	3.39
	バグハウス		2.90	0.41	42.71	2.62
有価金属分布率			順 算 (%)			逆 算 (%)
			Cu%	Zn%	Sn%	Cu% Zn% Sn%
粗 銅			65.88	66.48	900.1	62.75 21.55 87.41
カ ワ			26.75	17.79	0.84	25.48 5.77 0.81
カ ラ ミ			9.87	27.93	1.21	9.40 9.05 1.17
揮発 煙灰	煙道・サイクロン・クーラー		3.41	43.54	2.14	2.30 14.1 2.08
	バグハウス		0.07	152.80	8.77	0.07 49.52 8.53

## 実験No. 2

装入物：

故砲金 30kg

コークス (対原料50%) 15kg

硫化鉄精鉱 (対原料6.67%) 20kg

実験結果：

生 成 物	量 kg	品 位		
		Cu%	Zn%	Sn%
粗 銅	4.15	70.67	2.54	22.38
カ ワ	29.30	54.23	2.14	0.62
カ ラ ミ	8.10	4.54	2.03	0.16
揮発 煙灰	煙 道	1.45	5.42	8.54 1.20
	サイクロン	5.75	2.10	6.97 0.47
	クーラー	0.60	0.71	27.25 6.27
	バグハウス	2.05	0.54	36.51 6.90
有価金属分布率		順 算 (%)		
		Cu	Zn	Sn
粗 銅		12.64	10.04	59.88 15.11 4.52 68.95
カ ワ		68.46	59.71	11.72 81.88 26.87 13.49
カ ラ ミ		1.58	15.66	0.84 1.89 7.05 0.97
揮発 煙灰	煙道・サイクロン・クーラー	0.86	49.96	2.86 1.03 22.49 8.29
	バグハウス	0.07	86.86	11.54 0.09 39.07 8.30

## 実験No. 3

装入物：

故砲金 30kg

コークス (対原料50%) 15kg

硫化鉄精鉱 (対原料8.33%) 25kg

実験結果：

生 成 物	量 kg	品 位		
		Cu%	Zn%	Sn%
粗 銅	6.50	71.18	tr	17.26
カ ワ	32.85	50.71	tr	0.16
カ ラ ミ	11.80	5.97	tr	0.34
揮発 煙灰	煙 道	0.80	3.66	15.71 2.02
	サイクロン	3.45	1.02	7.22 0.77
	クーラー	0.50	0.54	35.24 5.06
	バグハウス	1.05	0.41	40.98 5.71
有価金属分布率		順 算 (%)		
		Cu	Zn	Sn
粗 銅		19.93	—	72.33 20.97 — 83.56
カ ワ		71.77	—	3.39 75.71 — 3.92
カ ラ ミ		3.04	—	2.59 3.19 — 2.99
揮発 煙灰	煙道・サイクロン・クーラー	0.28	35.69	2.32 0.10 38.19 3.19
	バグハウス	0.03	57.76	5.08 0.03 61.81 6.34

## 実験No. 4

装入物：

故砲金 30kg

コークス (対原料50%) 15kg

硫化鉄精鉱 (対原料100%) 30kg

実験結果：

生 成 物	量 kg	品 位		
		Cu%	Zn%	Sn%
カ ワ	38.30	52.38	0.61	0.64
カ ラ ミ	3.65	8.13	0.81	0.36
揮発 煙灰	煙 道	0.65	6.91	22.83 9.30
	サイクロン	3.50	1.29	9.41 4.42
	クーラー	1.15	0.34	22.07 15.62
	バグハウス	2.45	0.34	31.88 19.31
有価金属分布率		順 算 (%)		
		Cu	Zn	Sn
カ ワ		87.26	22.25	15.80 98.07 13.15 21.77

カ	ラ	ミ	1.28	2.82	0.84	1.44	1.67	1.66
揮発 煙灰	煙道・サイクロン・クーラー	0.38	45.50	13.87	0.44	26.92	19.11	
	バグハウス	0.06	98.56	42.08	0.05	58.26	57.46	

## 実験 5

## 実験No. 5

装入物：

故砲金 30kg

コークス（対原料50%） 15kg

硫化鉄精鉱（対原料133.33%） 40kg

実験結果：

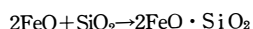
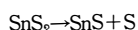
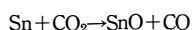
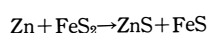
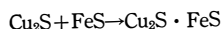
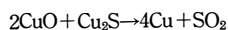
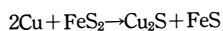
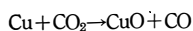
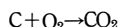
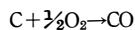
生 成 物		量 kg	品 位		
			Cu%	Zn%	Sn%
カ      ワ		42.95	43.82	1.37	0.13
カ      ラ      ミ		6.90	4.79	1.58	0.12
揮発 煙灰	煙      道	1.65	6.64	12.81	6.06
	サイクロン	4.60	1.29	4.83	3.00
	クーラー	0.90	0.41	26.59	21.89
	バグハウス	1.15	0.41	27.41	23.12

有価金属分布率		順 算 (%)			逆 算 (%)		
		Cu	Zn	Sn	Cu	Zn	Sn
カ      ワ		81.09	56.04	3.60	97.37	34.91	7.29
カ      ラ      ミ		1.42	10.38	0.53	1.71	6.47	1.08
揮発 煙灰	煙道・サイクロン・クーラー	0.73	41.30	15.34	0.87	25.73	31.11
	バグハウス	0.04	52.81	29.85	0.04	32.89	60.52

## § 3. 実験結果の考察

## (1) 炉内反応

今炉内における主なる反応としては、つぎのものが考えられる。



## (2) 硫化鉄精鉱混加の影響

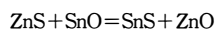
実験結果より、硫化鉄精鉱混加による亜鉛・スズの揮発率の影響をみると、表一のようになる。

表一. 硫化鉄精鉱混加による亜鉛・スズ揮発率の影響

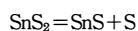
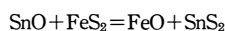
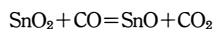
実験 番号	硫化鉄 精鉱混 加率%	揮発率(%)		備 考
		Zn	Sn	
1	33.33	63.63	10.60	原料と硫化鉄精鉱とを同時に装入
2	66.67	61.58	16.58	同 上
3	83.33	100.00	9.54	最初原料中の亜鉛を排除しその後硫化鉄精鉱を混入。
4	100.00	85.19	77.07	原料と硫化鉄精鉱とを同時に装入
5	133.33	58.63	91.62	同 上

実験に用いた硫化鉄精鉱の有効イオウの含有量を20%とすると、試料中の銅、鉄、スズをそれぞれ硫化銅(Cu<sub>2</sub>S)、硫化鉄(FeS)、硫化スズ(SnS<sub>2</sub>)などに変えるのには、計算上、故砲金30kgに対して硫化鉄精鉱33.6kgすなわち112%程度混加する必要がある。これ以下にとどめる意向で実験 No. 1～3を行ったが、スズの揮発は不可能で、実験 No. 4に示すように少なくとも故砲金と同量を必要とする。

スズの揮発について考察を試みる。スズは温度に対する蒸気圧が極めて低く、揮発は単体としてでなく化合物としてであり、酸化物としては一酸化スズで800～900°Cでいくらか揮発するが、多くは硫化物であるといわれる。液相、固相による揮発がある。液相ではFrickがCu<sub>2</sub>Sで試み一部SnS<sub>2</sub>として揮発したが他はCu<sub>2</sub>Sに溶解したとい<sup>(9)</sup>、これは蒸気圧の低い<sup>(9)</sup>ためによる。固相ではTammanがZnSがPbO、CuOと反応して鉛、銅の硫化物になると同じようにスズについても



の反応があるといっている。Dr.Warthは<sup>(10)</sup>SnOの分解は600～700°Cで起り、硫化物でもFeS<sub>2</sub>のように過剰のイオウを有するものとの反応ではSnS<sub>2</sub>を形成して揮発がより大になるといっている。



還元圈ではSnO<sub>2</sub>からSnOの生成は容易でスズの硫化は達成できる。SnS<sub>2</sub>は750°Cで揮発しはじめ1000°Cで完了し、SnSとSに分解し、空气中でSnOになる。SnSは1230°Cで昇華する。このためには実験No. 4に示すように同量の硫化鉄精鉱の混加が必要である。

亜鉛の揮発については実験初期で60%程度揮発し、

硫化物生成の頃には全く揮発しないで、最後に炉内気圏が酸化性を帯びる頃になっていくらか分離するようである。これについて考察を試みる。

銅—亜鉛系合金について 表—2 亜鉛の蒸気圧

てA. Schneider および H. Schmid<sup>(11)</sup>が亜鉛蒸気圧(log p)と温度 (1/T) の関係を示している。そのうち900°C の場合の亜鉛含有量と蒸気圧の関係を表—2に示す。一方スズの蒸気圧と温度との関係についてはHarteck, Greenwood,<sup>(12)</sup> Ruff, Johnson<sup>(14)</sup>の調査した

Zn %	蒸気圧 m.m.Hg
51.87	77.82
46.41	67.21
43.16	60.21
37.70	47.71
31.33	測定値なし
27.82	17.61

数値があるが、997°Cで0.000056m.m. Hg; 1000~1100°Cで 0.0010m.m. Hg とはるかに低く、従って亜鉛がさきに揮発するのである。硫化反応の温度は硫化亜鉛についてはDoeltz,<sup>(16)</sup> Biltz,<sup>(17)</sup> Vogt,<sup>(18)</sup> Mostvich<sup>(19)</sup>によると1350°Cであり、硫化スズは1000°Cで揮発が完了するということから、その温度では亜鉛の揮発は認められなかった訳である。酸化性の気圏になり分離することはFeiser<sup>(20)</sup>の示す1300°Cにおける蒸気圧が0.05m.m.Hgであることよりいくらかみられた訳である。

従って実際操業では多量の硫化鉄精鉱を混加することが可能であるとすれば実験No. 3のように、まず故砲金のみを処理して亜鉛のみを揮発分解し、ついで原料である故砲金と同量以上の硫化鉄精鉱を混加して、適当の時間溶錬処理するとスズの大部分が揮発され回収できる訳である。この場合には二組の集塵装置を設置して、切替操業により亜鉛、スズそれぞれを主とする煙灰を回収することが可能である。

#### (3) カワ、カラミについて

本実験のような規模では、カワ品位が高く、そのカワ粒がカラミに混在して、カラミへの銅逃げも高く分離は不十分である。しかし実際操業では、あわせて銅溶錬で処理することは可能であるからさしつかえない。

#### (4) その他

揮発煙灰中煙道、サイクロン、クーラーのものは装入後直ちに炉を回転させたとき装入物の一部が飛散したためのもので、実際操業ではくりかえしとして処理するのが至当である。

## § 4. 結 言

銅合金の故類として、一例として故砲金を原料としその含有金属を単味回収する方法として回転反射炉による実験を試みた。炉内を還元性にするため多量のコークスを用い、同量の硫化鉄精鉱を混加することにより亜鉛、スズを揮発させ銅をカワとしてそれぞれ回収できることを示した。従って故砲金にとどまらず他の銅合金故類についてもその含有金属を単的に回収できることがうかがわれる。

#### (附言)

本報文は昭和38年2月28日日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸支部共催の研究発表会で報告したものである。

#### 参 考 文 献

1. 徳永 惇：日本鋳業会誌 58, 517., (昭和17)
2. 瀬川安一郎：富山大学工学部紀要 13, 1・2., 昭和37年 P.134.
3. Harteck：Die Metallflüchtigungsverfahren mit besonderer Berücksichtigung der Herstellung von Zinkoxyd von O. Barth. S. 18.
4. Greenwood：ditto.
5. Ruff：ditto.
6. Johnson：ditto.
7. 田丸節郎・安藤 暹：日本化学会誌 52, 36. (昭和6年) 107.
8. Frick：Metall und Erz 24, 1927., 465.
9. Tamman：Zeitschrift für anorganische Allgemeine Chemie., 149, 1925, 3.
10. Dr. Warth.：Die Metallflüchtigungsverfahren mit besonderer Berücksichtigung der Herstellung von Zinkoxyd von O. Barth. S. 58
11. A. Schneider und H. Schmid：Zeitschrift für Elektrochemie., 48, 11, 1942 627.
12. Harteck：Die Metallflüchtigungsverfahren mit besonderer Berücksichtigung der Herstellung von Zinkoxyd von O. Barth. S. 18.
13. Greenwood：ditto.
14. Ruff：ditto.
15. Johnson：ditto.
16. Doeltz：ditto. S. 7.
17. Biltz：ditto. S. 7.
18. Vogt：ditto. S. 7.
19. Mostvich：ditto. S. 7.
20. Feiser：ditto. S. 6.

(昭和38.10.7受付)